

A121

## CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

**Publication number:** JP2005305300 (A)

**Publication date:** 2005-11-04

**Inventor(s):** IBE MASAYA

**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CORP

**Classification:**

- **international:** F01N3/10; B01D53/94; B01J23/63; B01J37/03; B01J37/16; F01N3/10; B01D53/94; B01J23/54; B01J37/00; (IPC1-7): B01J23/63; B01D53/94; B01J37/03; B01J37/16; F01N3/10

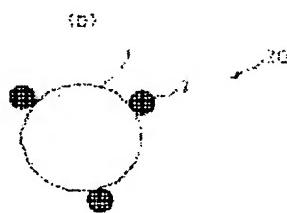
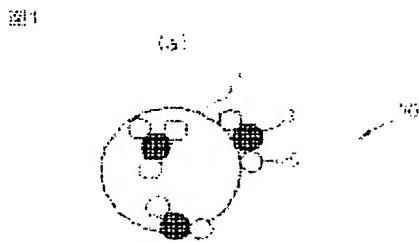
- **European:**

**Application number:** JP20040125706 20040421

**Priority number(s):** JP20040125706 20040421

### Abstract of JP 2005305300 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a catalyst for cleaning exhaust gas and a manufacturing method therefor permitting to have a preventive effect on sintering of noble metals. ; **SOLUTION:** The catalyst 10 consists of a noble metal 3, e.g. platinum, carried on a support 1, e.g. a ceria-zirconia containing support, and a compound 5 preventing sintering of the noble metal, e.g. ceria, is arranged around the noble metal 3. ; **COPYRIGHT:** (C)2006,JPO&NCIPI



---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-305300

(P2005-305300A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B01J 23/63  
B01D 53/94  
B01J 37/03  
B01J 37/16  
F01N 3/10

F I  
B01J 23/56 301A  
B01J 37/03 ZABA  
B01J 37/16  
F01N 3/10 Z  
B01D 53/36 102H

テーマコード(参考)

3G091

4D048

4G069

4G169

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号  
(22) 出願日

特願2004-125706 (P2004-125706)  
平成16年4月21日 (2004.4.21)

(71) 出願人 000003207  
トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地  
(74) 代理人 100099759  
弁理士 青木 篤  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敏  
(74) 代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次  
(74) 代理人 100123593  
弁理士 関根 宣夫  
(74) 代理人 100082898  
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

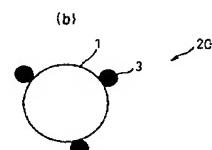
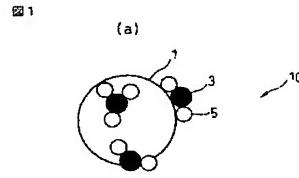
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 貴金属のシンタリング防止効果を有することができる排ガス浄化触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の排ガス浄化触媒10は、セリアージルコニア含有担体のような担体1に、白金のような貴金属3が担持された排ガス浄化触媒であって、貴金属3の周囲にこの貴金属のシンタリングを防止するセリアのような化合物5が配置されていることを特徴とする。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

担体に貴金属が担持された排ガス浄化触媒であって、前記貴金属の周囲に、この貴金属のシントーリングを防止する化合物が配置されていることを特徴とする、排ガス浄化触媒。

**【請求項2】**

前記担体がOSC能を有することを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

**【請求項3】**

OSC能を有する前記担体がセリアージルコニア含有担体であり、前記貴金属が白金であり、且つ貴金属のシントーリングを防止する前記化合物がセリアであることを特徴とする、請求項2に記載の排ガス浄化触媒。

**【請求項4】**

前記貴金属の周囲に配置される前記化合物が、貴金属に対して5~30mol%であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

**【請求項5】**

担体に貴金属を担持させ、還元析出法によって前記貴金属粒子の周囲に、この貴金属のシントーリングを防止する化合物を堆積させることを特徴とする、排ガス浄化触媒の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、内燃機関等から排出される排ガス中の成分を浄化するための排ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等が含まれている。これらの物質は一般に、CO及びHCを酸化すると同時に、 $\text{NO}_x$ を還元する排ガス浄化触媒によって除去されている。ここで使用される排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金(Plt)、ロジウム(Rh)及び/又はパラジウム(Pd)のような貴金属をγ-アルミニ等の多孔質金属酸化物担体に担持させた三元触媒が知られている。

**【0003】**

このような貴金属を担持した触媒は使用によって劣化することがある。この劣化には様々な原因が考えられるが、原因の1つは貴金属の粒成長(シントーリング)であることが知られている。この貴金属のシントーリング抑制のためには、例えば特許文献1で示すように、貴金属との親和性が大きいMo、W、Reのような材料によって化学的アンカー効果で、貴金属を多孔質酸化物に保持させる方法が提案されてきた。また、最近の研究によれば、セリアは白金に対して大きい親和性を持つことが分かった。

**【0004】**

排ガス浄化触媒におけるセリアの利用は、排ガス中の酸素濃度が高いときに酸素を吸収し、且つ排ガス中の酸素濃度が低いときに酸素を放出する酸素吸収能(OSC能)に関しても研究されている。これに関しては、特許文献2で示されているように、セリアを単独で使用するよりも、セリアージルコニア固溶体の形でセリアを用いると、OSC能が改良され、また耐熱性も改良されることが知られている。

**【0005】**

しかしながら図1(b)で示すようにセリアをセリアージルコニア固溶体担体1として用いる場合、このセリアージルコニア固溶体1の表面に担持される白金3は、セリア部分にだけでなく、ジルコニア部分にも担持されることもあり、従ってセリアによる白金のシントーリング防止効果が充分ではない場合もある。

**【0006】**

【特許文献1】特開2003-181290号公報

【特許文献2】特開平9-155192号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明では、従来技術の問題を解決して、貴金属のシントーリング防止効果を有することができる排ガス浄化触媒及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、担体、特にOSC能を有する担体に貴金属が担持された排ガス浄化触媒であって、貴金属の周囲に、この貴金属のシントーリングを防止する化合物が配置されていることを特徴とする。

【0009】

本発明の排ガス浄化触媒によれば、貴金属の周囲に配置されたシントーリングを防止する化合物が、貴金属とこの化合物との化学的親和性によって、貴金属のシントーリングを防止する。また、このシントーリングを防止する化合物が貴金属の周囲に優先的に配置されることによって、OSC能を有する担体の実質的な部分はこの化合物で被覆されず、従つて担体自体の性質、例えばOSC能、耐熱性等を有効に活用することができる。

【0010】

本発明の1つの態様では、OSC能を有する担体がセリアージルコニア含有担体であり、貴金属が白金であり、且つ貴金属のシントーリングを防止する化合物がセリアである。

【0011】

この態様によれば、セリアージルコニア担体の良好なOSC能を利用しつつ、白金とセリアとの化学的親和性によって白金のシントーリングを防止できる。

【0012】

本発明の1つの態様では、貴金属の周囲に配置される化合物が、貴金属に対して5~30mol%であることを特徴とする。

【0013】

この態様によれば、適切な量の化合物を貴金属の周囲に配置し、それによってこの化合物が、貴金属のシントーリングを良好に防止しつつ、貴金属の触媒活性を実質的に妨げないようにすることができる。

【0014】

また本発明は、担体に貴金属を担持させ、還元析出法によって貴金属粒子の周囲に、この貴金属のシントーリングを防止する化合物を堆積させることを特徴とする、排ガス浄化触媒の製造方法である。

【0015】

この本発明の排ガス浄化触媒の製造方法では、還元析出法による化合物の析出が貴金属による触媒作用によって貴金属の周囲で優先的に起こるので、貴金属の周囲に優先的にこの化合物を配置することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下では本発明を図に示した実施形態に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0017】

本発明の第1の実施形態について図1を用いて説明する。ここで図1(a)は本発明の排ガス浄化触媒10を模式的に示しており、図1(b)は従来の排ガス浄化触媒20を模式的に示している。

【0018】

図1(a)の本発明の排ガス浄化触媒では、担体、特にセリアージルコニア固溶体のようなOSC能を有する担体粒子1に、白金のような貴金属3が担持されており、この貴金

属3の周囲に、貴金属のシンタリングを防止するセリアのような化合物5が配置されている。

【0019】

本発明の排ガス浄化触媒10のように貴金属3の周囲にのみ、貴金属のシンタリングを防止する化合物5が配置されていると、貴金属3とこの化合物5との化学的親和性によって貴金属3のシンタリングが防止されるだけでなく、貴金属3が配置されている部分以外の担体表面によって、担体自体の性質、例えば良好なOSC能が提供される。

【0020】

ここで使用できる貴金属としては、白金、ロジウム、パラジウムを挙げることができる。

【0021】

また担体としてはアルミナ、ジルコニア、セリアなどの任意のものを使用することも可能である。アルミナの使用は耐熱性に関して好ましい。OSC能を有する担体としては、セリアを含有する担体を挙げることができ、特にセリアージルコニア固溶体はその耐熱性及びOSC能に関して好ましい。尚、「セリアーゼルコニア含有担体」は、セリア及びジルコニアの他に、随意に他の1又は複数の複数の酸化物を含むことができるものであり、例えば酸化イットリウムを含むセリアーゼルコニア固溶体( $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ )は耐熱性に関して更に好ましい。

【0022】

貴金属のシンタリングを防止する化合物は使用する貴金属に依存して任意に選択することができるが、引用文献1で示されているように、白金のシンタリング防止に関してはモリブデン、タンクステン、レニウムを挙げることができ、また最近の研究によれば、セリアが白金のシンタリング防止に関して特に好ましいことが分かっている。

【0023】

貴金属のシンタリングを防止するこの化合物が増加すると、それによって周囲を覆われる貴金属のシンタリングは抑制される。しかしながらこの化合物の量が多すぎると、この化合物によって貴金属全体が覆われてしまい、触媒活性を発揮しにくくなることがある。従ってこの化合物の量は、貴金属の量、粒度、種類などに応じて選択される。また、貴金属のシンタリングを防止するこの化合物は、例えば貴金属を基準にして、1~100mol%に調整することが可能であり、特に5~30mol%、より特に10~20mol%にすることが好ましい。

【0024】

このような本発明の排ガス浄化触媒は任意の方法によって作ることができるが、本発明の排ガス浄化触媒は例えば、還元析出法を用いて製造することができる。

【0025】

この還元析出法は例えば、白金を担持したセリアーゼルコニア固溶体担体を水に分散させてスラリーにし、ここに硝酸セリウムのようなセリウム塩と還元剤とを加え、セリウムを還元して析出させるものである。この還元析出法においては、析出速度を充分に遅くすると、触媒作用を有する白金の周囲で優先的に還元析出が起こり、従ってセリアーゼルコニア固溶体の表面全体を実質的に被覆することなく、白金の周囲にセリアを配置することができる。還元析出の速度の調節のためには、還元剤濃度の調節、緩衝剤の使用等を考慮することができる。

【0026】

この還元析出のために使用できる還元剤としては、水素 $\text{H}_2$ 、クエン酸三ナトリウム二水和物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、ヒドラジン $\text{N}_2\text{H}_4$ 、チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、チオ硫酸カリウム $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、チオ硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、亜硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、水素化ホウ素ナトリウム $\text{NaBH}_4$ 等のホウ素化物、次亜リン酸塩、クエン酸塩、ギ酸 $\text{CH}_2\text{O}_2$ 、シュウ酸 $\text{CH}_2\text{O}_4$ を挙げることができる。また還元剤と同時に使用することができる緩衝剤としては、L-アスコルビン酸ナトリウム $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$ 、エチレンジアミン四酢酸塩を挙げることができる。

## 【0027】

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【実施例】

## 【0028】

## 【実施例1】

高耐熱性で且つ高いOSC能を有する担体としてのCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体(CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4(重量比))に、ジニトロジアミン白金錯体を用いて、白金が担体の1重量%となるように担持し、乾燥及び焼成した。この白金を担持した担体を水に分散させてスラリーにし、ここにセリウム源としての硝酸セリウムと還元剤としてのシュウ酸を加え、白金に対してセリアが1mo1%の量になるように析出させた。その後、担体を120°Cで5時間にわたって乾燥させ、500°Cで焼成して、触媒粉末を得た。触媒の活性評価のために、触媒粉末を1mm角のペレット状に成形して用いた。

## 【0029】

## 【実施例2】

白金に対してセリアが10mo1%の量になるように析出させたことを除いて、実施例1と同様にして触媒粉末を得た。触媒の活性評価のために、触媒粉末を1mm角のペレット状に成形して用いた。

## 【0030】

## 【実施例3】

白金に対してセリアが20mo1%の量になるように析出させたことを除いて、実施例1と同様にして触媒粉末を得た。触媒の活性評価のために、触媒粉末を1mm角のペレット状に成形して用いた。

## 【0031】

## 【実施例4】

白金に対してセリアが100mo1%の量になるように析出させたことを除いて、実施例1と同様にして触媒粉末を得た。触媒の活性評価のために、触媒粉末を1mm角のペレット状に成形して用いた。

## 【0032】

## 【比較例1】

白金の担持後にセリアを還元析出させなかつたことを除いて、実施例1と同様にして触媒粉末を得た。触媒の活性評価のために、触媒粉末を1mm角のペレット状に成形して用いた。

## 【0033】

## 【耐久】

実施例1及び比較例1～3の触媒について、1000°Cで5時間にわたって下記の表1の組成の酸化ガス及び還元ガスを1分間毎に変動させて耐久を行った。

## 【0034】

## 【表1】

|      | N <sub>2</sub><br>(%) | CO <sub>2</sub><br>(%) | O <sub>2</sub><br>(%) | CO<br>(%) | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>(%-C) | NO<br>(%) | H <sub>2</sub> O<br>(%) |
|------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------|--|-----------|-------------------------|
| 酸化ガス | バランス                  | 14.4                   | 0.3                   | 1.1       | 0.48                                   | 0.1       | 10                      |
| 還元ガス | バランス                  | 14.4                   | 1.1                   | 0.1       | 0.12                                   | 0.1       | 10                      |

## 【0035】

## 【評価1(OSC能)】

耐久を行った実施例2と比較例1の触媒について、上記の表1の組成の酸化ガス及び還

元ガスを1分間毎に交互に流通させ、出口側でのA/F比(空燃比)を測定した。得られた結果を図2に示している。この図2から明らかなように、実施例2の触媒では、A/F比の変化が穏やかになっている。これは、実施例2の排ガス浄化触媒では、比較例1の排ガス浄化触媒と比較して、白金のシンタリングが防止されており、それによってセリヤーギルコニア-イットリア担体のOSC能が有効に機能していることを示している。

## 【0036】

## [評価2(触媒活性)]

耐久を行った実施例1～4と比較例1の触媒について、下記の表2の組成のリッチガス及びリーンガスを1Hzで交互に流通させながらガスを昇温させて、導入されたHC、CO及びNO<sub>x</sub>の50%が浄化される温度(50%浄化温度)を測定した。得られた結果を図3に示している。この図3から明らかなように、実施例2の触媒では、比較例1の触媒と比較して、HC、CO及びNOの全てについて50%浄化温度が低下している。この50%浄化温度の低下は排ガス浄化性能の向上を示している。また実施例1及び3の触媒では、比較例1の触媒と比較して、HC及びCOについて50%浄化温度が低下している。実施例4の触媒では、白金の周囲に堆積したセリアによってシンタリング防止効果が改良されていると考えられるものの、HC、CO及びNOの全てについて、比較例1の触媒よりも50%浄化温度が上昇している。これは、白金の周囲に堆積したセリアが白金全体を被覆てしまい、白金の触媒活性が発揮されなかったことによると考えられる。

## 【0037】

## 【表2】

リッチ/リーンガス組成

|       | N <sub>2</sub><br>(%) | CO <sub>2</sub><br>(%) | NO<br>(ppm) | CO<br>(%) | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub><br>(ppmC) | H <sub>2</sub><br>(%) | O <sub>2</sub><br>(%) | H <sub>2</sub> O<br>(%) |
|-------|-----------------------|------------------------|-------------|-----------|---|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| リッチガス | バランス                  | 10                     | 2200        | 2.80      | 2500                                    | 0.27                  | 0.77                  | 10                      |
| リーンガス | バランス                  | 10                     | 2200        | 0.81      | 2500                                    | 0                     | 1.7                   | 10                      |

## 【図面の簡単な説明】

## 【0038】

【図1】本発明の排ガス浄化触媒(a)及び従来の排ガス浄化触媒(b)を模式的に表す図である。

【図2】実施例2と比較例1の触媒について、酸化ガス及び還元ガスを1分間毎に交互に流通させたときの出口側でのA/F比を表す図である。

【図3】実施例1～4と比較例1の触媒について、リッチガス及びリーンガスを1Hzで交互に流通させながらこれらのガスを昇温させたときの、HC、CO及びNOの50%浄化温度を表す図である。

## 【符号の説明】

## 【0039】

1…担体粒子

3…貴金属

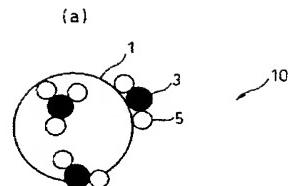
5…貴金属のシンタリングを防止する化合物

10…本発明の排ガス浄化触媒

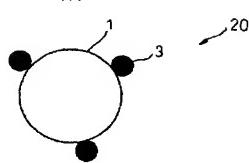
20…従来の排ガス浄化触媒

【図1】

図1

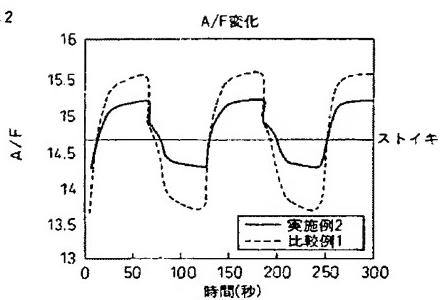


(b)



【図2】

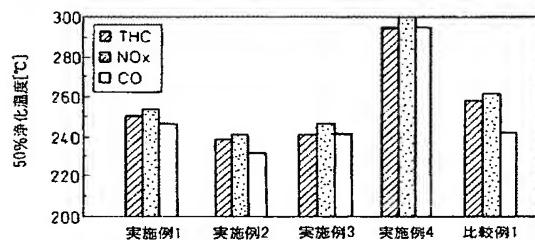
図2



【図3】

図3

触媒活性



(51) Int.Cl. 7

F I

テーマコード(参考)

B O 1 D 53/36 1 0 4 A

(72)発明者 井部 将也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 3G091 AA02 AB03 BA07 BA08 BA10 BA14 BA15 BA19 BA39 FB10  
FB11 FB12 GB01X GB04X GB05W GB06W GB10X GB16X GB17X  
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB05 AB07 BA08X BA18X BA19X  
BA30X BA31Y BA32Y BA33Y BA41X BB01 EA04  
4G069 AA01 AA03 AA08 BA05A BA05B BB04A BB04B BC32A BC33A BC40B  
BC43A BC43B BC69A BC69B BC75A BC75B CA03 CA09 EA02Y FA01  
FA02 FB08 FB45 FC08  
4G169 AA01 AA03 AA08 BA05A BA05B BB04A BB04B BC32A BC33A BC40B  
BC43A BC43B BC69A BC69B BC75A BC75B CA03 CA09 EA02Y FA01  
FA02 FB08 FB45 FC08